

Set Items Description
--- -----

1/3,AB/1
DIALOG(R)File 352:Derwent WPI
(c) 2005 Thomson Derwent. All rts. reserv.

004316489

WPI Acc No: 1985-143367/198524

XRAM Acc No: C85-062348

Aluminium nitride sintered body prepn. - by adding sintering assisting agent, shaping and sintering at normal pressure

Patent Assignee: TOSHIBA KK (TOKE)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 60077176	A	19850501	JP 83182741	A	19830930	198524 B
JP 86028629	B	19860701				198630

Priority Applications (No Type Date): JP 83182741 A 19830930

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 60077176	A	5		

Abstract (Basic): JP 60077176 A

Prepn. of a sintered body of aluminium nitride involve (1) adding easily evaporable sinter-assisting agent to aluminium nitride powder and shaping and (2) partial press. of sinter-assisting agent near the surface of the shaped body is heightened by the evaporation of the sinter-assisting agent which is put on the outside of the shaped body, and the shaped body is sintered under ordinary pressure.

The easily evaporable sinter-assisting agent is one or more of alkaline earth metals, rare earth metals or their cpds.

Easily evaporable sinter-assisting agent may be MgO, CaO, SrO, BaO, MgCO₃, CaCO₃, SrCO₃, BaCO₃, Y₂O₃, La₂O₃, CeO₂, PrO₂, Nd₂O₃, Sm₂O₃, etc.

USE/ADVANTAGE - This is an improved method for the prepn. of a sintered body of aluminium nitride by sintering under ordinary pressure. Evaporation of sinter-assisting agent near the surface of the shaped body is restrained during its sintering, and uniformly sintered body of high dimensional precision and high density is obt'd.

0/1

BEST AVAILABLE COPY

⑬ 日本国特許庁(J.P.)

⑭ 特許出願公開

⑮ 公開特許公報(A)

昭60-77176

① Int. Cl.⁴

C 04 B 35/58
35/64

識別記号

1 0 4

庁内整理番号

7158-4G
7158-4G

② 公開 昭和60年(1985)5月1日

審査請求 有 発明の数 1 (全5頁)

③ 発明の名称 窒化アルミニウム焼結体の製造方法

④ 特 願 昭58-182741

⑤ 出 願 昭58(1983)9月30日

⑦ 発 明 者 大 田 博 康 川崎市幸区小向東芝町1番地 東京芝浦電気株式会社総合
研究所内

⑦ 発 明 者 篠 崎 和 夫 川崎市幸区小向東芝町1番地 東京芝浦電気株式会社総合
研究所内

⑦ 発 明 者 米 屋 勝 利 川崎市幸区小向東芝町1番地 東京芝浦電気株式会社総合
研究所内

⑧ 出 願 人 株 式 会 社 東 芝 川崎市幸区堀川町72番地

⑨ 代 理 人 弁 理 士 鈴 江 武 彦 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

窒化アルミニウム焼結体の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 窒化アルミニウム粉末に易蒸発性の焼結助剤を添加した後成形する工程と、この成形体の表面付近の焼結助剤分圧を外部からの蒸発した焼結助剤により高めた状態で常圧焼結を行なう工程とを具備したことを特徴とする窒化アルミニウム焼結体の製造方法。

(2) 易蒸発性の焼結助剤がアルカリ土類金属、希土類金属及びそれらの化合物から選ばれる1種又は2種以上の混合物であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の窒化アルミニウム焼結体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔発明の技術分野〕

本発明は常圧焼結によって窒化アルミニウム焼結体を製造する方法の改良に関する。

〔発明の技術的背景とその問題点〕

窒化アルミニウムは安定性に優れ、常温、高温での強度が高く、しかも化学的耐性にも優れているため、耐熱材料として有用であるばかりでなく、その高熱伝導性、高電気絶縁性から電子工業用の放熱板としても有望な材料である。かかる窒化アルミニウムは通常、融点を持たず、2200℃以上の高温で分解するため、薄膜作製などの場合を除いては焼結体として用いられることが多い。

ところで、窒化アルミニウム焼結体の製造方法としては、従来より反応焼結法、常圧焼結法或いはホットプレス法などが採用されている。反応焼結法では得られた焼結体が多孔質となり、しかも形状によっては内部に未反応の金属が残存する可能性がある。しかして、緻密な窒化アルミニウム焼結体を得るためには主に常圧焼結法又はホットプレス法が採用されている。常圧焼結法では高密度化を図るためには焼結助剤の添加が必要であり、通常アルカリ土類金属や希

土類金属の化合物が用いられている。ホットプレス法では原料として窒化アルミニウム粉末単独、もしくは助剤が添加された窒化アルミニウム粉末を用いる。

しかしながら、前記ホットプレス法は生産性が低く、しかもコストが高騰化するという欠点があった。これに対し、常圧焼結法は量産化が容易でかつ低コスト化が可能であるが、次に示すような欠点があった。

即ち、常圧焼結法で用いられる焼結助剤は一般に高温での蒸気圧が比較的高く、焼結時に粉末成形体の表面付近の焼結助剤が蒸発飛散する。その結果、焼結体の表面付近が緻密化しなくなったり、或いは製品形状によっては焼結体が大巾に変形するという欠点があった。この傾向はアルカリ土類金属化合物を焼結助剤として用いたときに特に著しく、また焼結体の形状が平板状の場合のように表面積/体積比が大きい程、著しい。なお、表面付近での焼結助剤の蒸発についてはXMA（X線マイクロアナライザ）

特開昭60-77176(2)

やEDX（蛍光X線分析）によって確認されている。このようなことから、常圧焼結法により高密度、無変形の窒化アルミニウム焼結体を得る方法の開発が要望されている。

〔発明の目的〕

本発明は常圧焼結法での成形体の表面付近での焼結助剤の蒸発飛散を抑制して変形のない高密度の窒化アルミニウム焼結体を製造する方法を提供しようとするものである。

〔発明の概要〕

以下、本発明を詳細に説明する。

まず、窒化アルミニウム粉末に易蒸発性の焼結助剤を添加し、ボールミル等を用いて十分に混合した後、この混合物にバインダを加えて造粒、造粒を行なう。ここに用いる窒化アルミニウム粉末は平均粒径で $5\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $1\mu\text{m}$ 以下のものを用いることが望ましい。前記易蒸発性の焼結助剤としては、例えば MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 、 MgCO_3 、 CaCO_3 、 SrCO_3 、 BaCO_3 等のアルカリ金属化合物、 Y_2O_3 或いは

La_2O_3 、 CeO_2 、 PrO_2 、 Nd_2O_3 、 Sm_2O_3 等の希土類元素化合物を用いることができ、その他高温での蒸発が問題となる焼結助剤であればいかなるものも使用できる。

次いで、前記造粒粉を金型成形法、静水圧プレス法、その他シート成形法等により成形した後、窒素ガス気流中にて 700°C 程度まで加熱して脱脂（バインダの除去）を行なう。

次いで、脱脂した成形体の表面付近の焼結助剤分圧を外部からの蒸発した焼結助剤により高められた状態で常圧焼結を行なう。具体的には次のような方法により成形体を常圧焼結する。

① 脱脂した成形体を、該成形体と同組成もしくは焼結助剤過剰組成の粉末が充填された容器に詰め込み、蓋で密封した後、 N_2 雰囲気中にて $1700\sim 1820^\circ\text{C}$ 程度で常圧焼結を行なう。

上記充填用粉末中の窒化アルミニウム粉末は数十 μm 程度の大きな粒子を使用する場合と、成形体の出発材料である窒化アルミニウム粉末と同程度の微細な粒子を使用する場合とがある。

上記充填用粉末中の焼結助剤の量は成形体と同一、もしくはやや過剰にすることが必要である。充填用粉末中の焼結助剤の量が成形体中のそれよりも少ないと、成形体表面付近の焼結助剤分圧を十分に高められず、その焼結助剤の蒸発飛散を防止できない。一方、充填用粉末中の焼結助剤の量が多くなり過ぎると、成形体表面付近の焼結助剤分圧は高まるものの、成形体表面付近の焼結助剤濃度がなくなり、不均一な焼結がなされる。しかも、充填用粉末を焼結助剤を発生源として用いる方法では成形体と充填用粉末の組成が大巾に異なると、成形体と充填用粉末の接触部、非接触部の間で密度の局部的な不均一を生じ、かえって焼結体の変形の原因となる。このようなことから、充填用粉末中の焼結助剤の量は、成形体中のその $1\sim 10$ 倍の範囲にすることが望ましい。具体的には、成形体の組成として窒化アルミニウム（ AlN ）粉末に CaCO_3 を1重量%添加したものを用いた場合には、 AlN 粉末に CaCO_3 を $1\sim 5$ 重量%添加した

充填用粉末を使用することが望ましい。

上記充填用粉末の粒径選定については、一般に限定できないが、成形体の形状が比較的複雑な場合、或いは焼結時の変形を極力抑制したい場合には比較的細かい粒径（例えば0.1～数 μm ）にすることが望ましい。但し、細か過ぎると、充填用粉末自体が相互に強固に焼結したり、焼結体と固着する場合があるので好ましくない。一方、成形体の形状が単純な場合には、粗い粒子を使用することによって、充填用粉末自体の焼結や焼結体への固着を防止できる。

② また、易発性焼結助剤の混合系の場合、易発性の差があっても、その混合系充填用粉末中の分圧によって蒸発飛散を防止できる。具体的には成形体の組成として、 AlN 粉に CaCO_3 1重量部、 SrCO_3 1重量部を添加した混合系の場合、充填用粉末中の添加量は上記①と同様であるが、 CaO が SrO より易発性であるため、充填用粉末中の CaCO_3 、 SrCO_3 の添加比率は $\text{CaCO}_3 \geq \text{SrCO}_3$ が望ましい。このような混合系

の場合は焼結時の変形が少なく均一な焼結体が得られる。

しかして、本発明によれば窒化アルミニウム成形体の表面付近の焼結助剤分圧を外部からの蒸発した焼結助剤により高められた状態で常圧焼結を行なうことによって、成形体表面付近からの焼結助剤の蒸発、飛散を抑制できるため、表面を含む全体が均一に高密度化され、かつ変形のない寸法精度の高い窒化アルミニウム焼結体を得ることができる。

〔発明の実施例〕

次に、本発明の実施例を説明する。

実施例1

平均粒径0.9 μm の AlN 粉末に市販の高純度 CaCO_3 試薬を1重量部添加して混合粉200gを調製し、これにパラフィン7重量部添加して造粒した。つづいて、この造粒粉を300 kg/cm^2 の圧力条件で冷間成形して37×37×6mmの板状の成形体を作製した。ひきつづき、この成形体を粒径1.2 μm の AlN 粉中に埋め込み窒素ガ

ス雰囲気中で200℃まで加熱し、そのまま12時間保持した後、600℃まで加熱してパラフィンの除去（脱脂）を行なった。

次いで、脱脂した成形体を、 AlN 粉末に高純度 CaCO_3 を2重量部添加した平均粒径1.2 μm の粉末が充填された黒鉛製容器に埋め込んだ後、蓋を用いて容器を密封し、窒素ガス中にて1780℃、2時間の常圧焼結を行なって AlN 焼結体を製造した。

比較例1

脱脂した成形体を AlN 粉末の最粉上に配置して上記実施例1と同様に常圧焼結を行なって AlN 焼結体を製造した。

比較例2

脱脂した成形体を AlN 粉末が充填された黒鉛製容器内に埋め込み、蓋を用いて容器内を密封した後、実施例1と同様に常圧焼結を行なって AlN 焼結体を製造した。

しかして、本実施例1及び比較例1、2により得た AlN 焼結体について相対密度、変形度及

び焼結体の性状を調べた。その結果を下記表に示す。なお、変形度は焼結体の対角線を基準にして中央部と周縁部との反りの最大値を測定することにより求めた。

	焼結方法	相対密度 (%)	変形度 (mm/対角線)	焼結体の性状
実施例1	2wt%の CaCO_3 を含む AlN 中に埋設	99	約0.2	全体に充分焼結されて黒色
比較例1	AlN の最粉上に配置	93	約1.4	下面が著しく収縮してやや黒色、上面はうす灰色
比較例2	AlN 粉末中に埋設	95	約0.8	内部は黒色で充分焼結、外部は灰白色

上表より明らかな如く、比較例1により得た AlN 焼結体は下面側が極度に収縮して変形度が大きくなり、しかも密度も低い。また、比較例2により得た AlN 焼結体は変形度が比較的低いものの、表面付近からの CaO の蒸発に起因して

高密度化が十分に図られず、しかも断面が表面と内部で層状となり不均一に焼結されている。これに対し、本実施例1により得たALN焼結体は変形も少なく高密度で、断面で観察した焼結むらも少ない。

実施例2, 3

実施例1と同様な方法で作製した脱脂成形体を、ALN粉末にCaCO₃を1重量%添加した平均粒径1.2 μmの粉末が充填された黒鉛製容器に埋め込んだ後蓋を用いて容器を密封し、実施例と同様に常圧焼結してALN焼結体を製造した。

実施例3

実施例2と同組成のALN-CaCO₃粉末を1700℃で熱処理した後、乳鉢で10~50 μm程度に粉砕し、これを黒鉛製容器に充填した。つづいて、この容器内に実施例1と同様な脱脂成形体を埋め込み、蓋を用いて容器を密封した後、実施例1と同様に常圧焼結してALN焼結体を製造した。

しかして、実施例2, 3により得た焼結体の

な方法によりALN焼結体を製造した。

しかして、実施例4及び比較例3の焼結過程での成形体表面付近のCaO濃度を測定したところ、図に示す特性図を得た。なお、図中のAは本実施例4の濃度特性線を、Bは比較例3の濃度特性線を、夫々示す。この図より明らかな如く外部からの蒸気化したCaOを与えないで焼結した比較例3の方法では表面とそれより内部側とのCaO濃度が著しく異なることがわかる。これに対し、混合粉末と同種の粉末と共に成形体を黒鉛製容器に入れて焼結する方法、つまり外部からの蒸気化したCaOにより成形体表面付近の分圧を高めて焼結を行なった本実施例4の方法では成形体表面とその内側部分との間のCaO濃度がほとんどないことがわかる。

実際、実施例4のALN焼結体は変形度が0.1~0.2と小さく、かつ理論密度に対して98%の相対密度を有すると共に均質で高級密質のものであった。

実施例5

図60- 77176(4)

変形度を調べた。その結果、実施例2の焼結体の変形度は0.2~0.4程度とやや大きく、実施例3の焼結体の変形度は0.1~0.2程度と小さかった。一方、各焼結体の他の特性については、いずれも均質で強度的にも40~50 kg/cm²の値を示した。

実施例4

平均粒径1.5 μmのALN粉末99.5重量%と平均粒径1.8 μmのCaO粉末0.5重量%とを配合した混合粉末にパラフィン5重量%を添加し混練した。つづいて、この混練物を2 ton/cm²の成形圧で成形して30×30×5 mmの板状の成形体を作製した。次いで、この成形体をN₂気流中でパラフィンを除去した後、黒鉛製容器内に前記混合粉末と同種の粉末と共に入れ、蓋で密封した。この後、窒素気流中にて1800℃、60分間焼結を行なった。

比較例3

板状の成形体のみを黒鉛製容器に入れ、蓋で密封して焼結を行なった以外、実施例4と同様

平均粒径1.2 μmのALN粉末99重量%と平均粒径0.8 μmのY₂O₃粉末1重量%とを配合した混合粉末にパラフィンを5重量%添加し、混練した後、この混練物を実施例4と同様に成形して板状の成形体を作製した。つづいて、この成形体をN₂気流中にてパラフィンを除去した後、黒鉛製容器内に前記混合粉末と同種の粉末と共に入れ、蓋で密封した。この後、N₂気流中にて1800℃、60分間焼結を行なった。

得られた実施例5のALN焼結体は変形度が0.1~0.2と小さく、かつ理論密度に対して98.4%の相対密度を有すると共に均質で高級密質のものであった。

実施例6

平均粒径1.2 μmのALN粉末99重量%と、平均粒径0.7 μmのSrCO₃粉末0.5重量%と、平均粒径0.9 μmのCaCO₃粉末0.5重量%とを配合した混合粉末を調製し、これを用いて実施例4と同条件で焼結したところ、変形度が極めて小さく、均質で高級密質のALN焼結体を得ることが

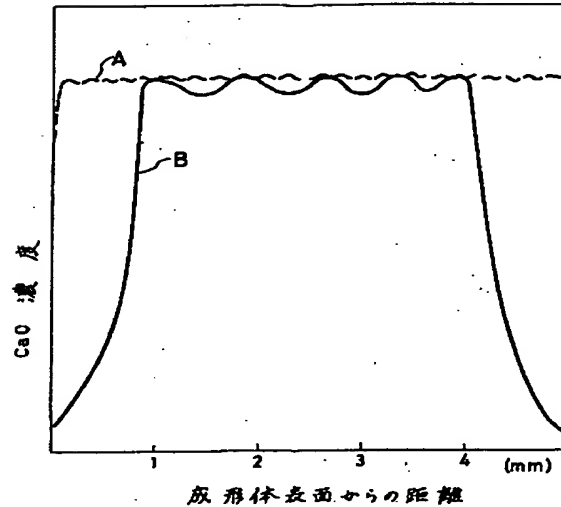
できた。

〔発明の効果〕

以上詳述した如く、本発明によれば常圧焼結法に際し、成形体表面付近での焼結助剤の蒸発飛散を抑制して変形のない寸法精度が高く、均質でかつ高密度の窒化アルミニウム焼結体を極めて簡単に製造し得る方法を提供できる。

4. 図面の簡単な説明

図面は実施例4及び比較例3の焼結過程での成形体表面付近のCaO濃度分布を示す特性図である。



出願人代理人 弁理士 鈴 江 武 彦

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.